

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月12日

B 01 J	23/40	A	8017-4G
B 01 D	53/36	1 0 4 Z	8616-4D
B 01 J	21/06	A	8017-4G
	23/22	A	8017-4G
	23/26	A	8017-4G
	23/64	1 0 2 A	8017-4G
		1 0 3 A	8017-4G
	23/72	A	8017-4G
	23/74	A	8017-4G
	23/89	A	8017-4G
	35/04	3 0 1 P	2104-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 酸化触媒

⑮ 特 願 平2-257120

⑯ 出 願 平2(1990)9月28日

⑰ 発 明 者 今 井 哲 也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

⑱ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

酸化触媒

2. 特許請求の範囲

- (1) アルミニウム及びチタニウムの複合酸化物を担体としてI b族、V a族、VI a族、VII a族、VIII族元素の金属又はその酸化物を一種以上担持させてなることを特徴とする酸化触媒。
- (2) アルミニウム及びチタニウムの複合酸化物をハニカム状に成型してなることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項の酸化触媒。
- (3) コージェライト、ムライト又は $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ よりなる結晶性複合酸化物のうちから選択されるハニカム状耐熱基材に特許請求の範囲第(1)項の触媒をコーティングしてなることを特徴とする酸化触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は酸化触媒、例えば水素、一酸化炭素、炭化水素などのガスを燃焼させるための酸化触

媒に関し、特に各種可燃性ガスの中で最も酸化されにくいメタンを低湿、高いガス流量/触媒容積比の条件下で高効率で酸化することができ、しかも1000℃以上の高温においても優れた耐熱性を有する酸化触媒に関する。

〔従来の技術〕

一酸化炭素、水素、あるいは炭化水素等の可燃性ガスを酸化触媒の存在下で燃焼させる接触燃焼法は、主として自動車排ガスの浄化を目的に研究され、多くの酸化触媒が開発されている。その主なものは白金のような貴金属、銅や鉄のような卑金属の酸化物を活性成分とし、各活性成分を粒状やハニカム状等に成形したり、あるいはアルミナやチタニア等の担体に直接担持させたものである。

一方、最近では低 $NO_x$ 燃焼法開発の一環として、プロパン、低熱量ガス、オイル等を燃焼させる酸化触媒が研究されている。この触媒はハニカム型のコージェライトやムライト等のセラミックスを基材とし、この基材に $\gamma-Al_2O_3$ 、

(ガンマアルミナ)、ジルコニア、マグネシア、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (アルファアルミナ) 等の担体をウォッシュコートし、活性成分としてPt、Pt+Pd、Pd、Pt+Rh等の貴金属、あるいはコバルト、ニッケル、マンガン等の卑金属の酸化物を担持させたものである。

上記のような従来の酸化触媒は、一酸化炭素やプロパンに対しては高活性を示すものの、より安定なメタンに対してはいずれも性能が悪く、現在のところメタンに対してはその酸化性能において多くの問題点を残している。

また最近では1000℃前後でも耐熱性がある触媒として、アルミニウムとランタンの複合酸化物を主成分とする担体に、触媒活性成分を担持した触媒(特開昭60-12132号公報)、又はアルカリ土類金属元素とアルミニウムの複合酸化物を主成分とする触媒(特開昭62-153158号公報)などが提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来の触媒は1000℃以上で使用すると担

体が熱によりシンタリングし比表面積が急激に低下するため実用上使用することができない。

本発明は上記技術に鑑み、高温下でも耐熱性の優れた酸化触媒を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は

- (1) アルミニウム及びチタニウムの複合酸化物を担体としてIb族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族元素の金属又はその酸化物を一種以上担持させてなることを特徴とする酸化触媒。
  - (2) アルミニウム及びチタニウムの複合酸化物をハニカム状に成型してなることを特徴とする上記第(1)項の酸化触媒。
  - (3) コージェライト、ムライト又は $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ よりなる結晶性複合酸化物のうちから選択されるハニカム状耐熱基材に上記第(1)項の触媒をコーティングしてなることを特徴とする酸化触媒。
- である。

〔作用〕

本発明にいうアルミニウム及びチタニウムの複合酸化物とは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{TiO}_2$ の重量比で5:95~95:5の組成を有する非晶質(一部は結晶化しているもの、全体としては非晶質)のもので下記方法で製造される。

- ① チタニウムの化合物及びアルミニウムの化合物の水溶液にアンモニア水又は炭酸ソーダ水溶液などの塩基性の沈殿剤を添加して生成する沈殿を洗浄した後乾燥し、500℃以上で焼成する。
  - ② チタニウムの水酸化物または酸化物をアルミニウムの化合物の水溶液に混合した後、沈殿剤を添加して生成する沈殿を洗浄した後乾燥し、500℃以上で焼成する。
  - ③ アルミニウムの水酸化物または酸化物をチタニウムの化合物の水溶液に混合した後、沈殿剤を添加して生成する沈殿を洗浄した後乾燥し、500℃以上で焼成する。
- 以上の方法で調製したアルミニウム及びチタ

ニウムの複合酸化物は、バインダーを添加してハニカム状に成型したり、又は複合酸化物のスラリーにコージェライト、ムライト、又は $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ よりなる結晶性複合酸化物のうちから選択されるハニカム状耐熱基材を浸漬して、ウォッシュコートし、500℃以上で焼付けることによりハニカム状の担体にする事ができる。

なお、上記の $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ よりなる結晶性複合酸化物とは、マグネシア、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムのようなMg化合物、アルミナ、水酸化アルミニウムのようなAl化合物及びアナターゼ又はルチル型酸化チタンのようなTi化合物の混合物を、1300~1700℃で焼成して結晶化することによって得られた低膨張性のものを意味する。

次に、このようにして得られたアルミニウム及びチタニウムの複合酸化物又はハニカム状の担体にIb族、Va族、VIa族、VIIa族、VIII族元素の金属又はその酸化物を担持させる方法は、

従来から用いられている方法でよく、例えば上記元素の酸化物を担持させる場合には、各元素の硝酸塩水溶液に担体を浸漬後焼成すればよく、また上記元素の金属を担持させる場合には、各元素の化合物の水溶液に担体を浸漬後水素還元すれば調製できる。

I b 族、V a 族、VI a 族、VII a 族、VII 族元素の金属又は酸化物の一例としては、 $\text{CuO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$  などがあり、その担持量は、アルミニウム及びチタニウムの複合酸化物 100 重量部当たり 0.1～30 重量部の範囲が好ましい。

以上のようにして得られた触媒は水素、一酸化炭素、炭化水素ガスなどのガスの酸化反応に対し、優れた活性、耐久性を示した。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 〔実施例 1〕

硝酸アルミニウムと塩化チタニウムの混合水溶液に炭酸ソーダ水溶液を添加して得られる沈

殿を濾過、水洗、乾燥後 500℃ で焼成して担体 1 ( $\text{TiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の重量比 50 : 50) を得た。

ペーマイト  $\text{AlO}(\text{OH})$  末を水に添加し、さらに塩化チタニウム水溶液を添加した溶液にアンモニア水を添加して得られる沈殿を濾過、水洗し乾燥後 1000℃ で焼成して  $\text{TiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比の異なる担体 2 ( $\text{TiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の重量比 90 : 10)、担体 3 ( $\text{TiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の重量比 20 : 80) 及び担体 4 ( $\text{TiO}_2$  :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の重量比 10 : 90) を得た。

担体 1～4 を粒径 2～4 mm のペレットに成形した後、塩化パラジウム水溶液に浸漬し乾燥後、400℃ で水素還元し触媒 1～4 を各々調製した。担体 1 のペレットを塩化白金酸水溶液、塩化ルテニウム水溶液、塩化ロジウム水溶液各々に浸漬し乾燥後、400℃ で水素還元し触媒 5～7 を調製した。

これらの触媒を表 1 の条件 (可燃ガスを空気中で希釈) で活性評価を行い、その結果を表 2 に

示す。

表 1

供給ガス	反応温度	ガス空塔速度
水素 5%	50℃	1,000 $\text{h}^{-1}$
一酸化炭素 0.1%	100℃	5,000 $\text{h}^{-1}$
メタン 2%	500℃	20,000 $\text{h}^{-1}$

表 2

触媒	触媒組成	燃 化 率 (%)		
		水素	一酸化炭素	メタン
1	0.5wt%Pd/ $\text{TiO}_2$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)	100	100	100
2	0.5wt%Pd/ $\text{TiO}_2$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (90:10)	100	100	100
3	0.5wt%Pd/ $\text{TiO}_2$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (20:80)	100	100	100
4	0.5wt%Pd/ $\text{TiO}_2$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (10:90)	100	100	100
5	0.3wt%Pt/ $\text{TiO}_2$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)	100	100	93
6	0.1wt%Ru/ $\text{TiO}_2$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)	94	90	82
7	1 wt%Rh/ $\text{TiO}_2$ ・ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)	100	100	96

\* 以下触媒担持量は、担体 100 重量部当たりの重量%で表示する

## 〔実施例 2〕

実施例 1 で調製した担体 2 のペレットを用い、硝酸銅、硝酸バナジウム、硝酸クロム、硝酸マンガ、硝酸鉄、硝酸ニッケル、硝酸コバルトの各水溶液に浸漬し、乾燥後 500℃で 5 時間焼成し触媒 8～13 を調製した。

これらの触媒をプロパン又はメタノールを含有する空気を原料として、反応温度 500℃、ガス空塔速度 10,000 h<sup>-1</sup> の条件で活性評価試験を行い、その結果を表 3 に示す。

表 3

触媒	触媒成分	転化率 (%)	供給ガス
8	CuO (5wt%)	99	メタノール 0.01%
9	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (10wt%)	95	
10	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20wt%)	92	
11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	100	プロパン 1%
12	NiO (5wt%)	100	
13	CoO (5wt%)	100	

表 4

触媒成分	転化率 (%)	
	初期	1000時間後
14 Pt (0.5wt%), CuO (5wt%)	100	100
15 Pt (0.5wt%), V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (10wt%)	100	98
16 Pt (0.5wt%), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20wt%)	100	99
17 Pt (0.5wt%), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5wt%)	100	95
18 Pt (0.5wt%), NiO (5wt%)	100	100
19 Pt (0.5wt%), CoO (5wt%)	100	100

## 〔実施例 3〕

実施例 2 で調製した触媒 8～13 を硝酸白金水溶液に浸漬し、400℃で水素還元を行い触媒 14～19 を調製した。

これらの触媒をメタン 1% (残部空気) 含有ガスを用い、ガス空塔速度 50,000 h<sup>-1</sup>、反応温度 800℃の条件で活性評価を行い、その結果を表 4 に示す。表 4 には、1000 時間活性評価試験後の結果も併記する。

## 〔実施例 4〕

直径 1 インチで、1 平方インチ当たり 200 個の開口部 (200 セル) を有するハニカム状のコーゼライト (2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>) 基材又は MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · TiO<sub>2</sub> よりなる結晶性複合酸化物 (MgO · 4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6TiO<sub>2</sub>) 基材を用い、担体 3 の TiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 : 80) 粉末を上記基材にウォッシュコートし、1000℃で焼付けてハニカム担体 A、B を得た。TiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> コート量はハニカム担体 100 重量部当たり 20 重量部であった。

担体 A、B それぞれ水を塩化パラジウムと塩化白金の混合水溶液に浸漬し乾燥後 400℃で水素還元を行い触媒 20、21 を得た。

これらの触媒及び、さらに 1200℃で 1000 時間焼成した触媒を、メタン 3% (残部空気) 含有ガスを用い、ガス空塔速度 300,000 h<sup>-1</sup>、触媒層入口ガス温度 400℃の条件で活性評価を行い、表 5 の結果を得た。

## 〔発明の効果〕

以上詳述したように本発明によれば、活性が高くかつ耐熱性に優れた酸化触媒を提供できる。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一  
代理人 安 西 篤 夫

表 5

	触 媒 組 成	転 化 率 (%)	
		1200℃ 焼成前	1200℃ 焼成後
触媒20	0.5wt%Pd, 0.5wt%Pt/TiO <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /コーゼライト	95	93
触媒21	0.5wt%Pd, 0.5wt%Pt/TiO <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> よりなる結晶性 複合酸化物	96	95